

ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN REDOX CATIÓNICA DE OXIDO DE CICLOHEXENO EN PRESENCIA DEL PAR REDOX: SAL DE DIARIL YODONIO Y DITIOACIDO.

M. L. Berlanga Duarte*; R. Acosta Ortiz; A.E. García Valdez.

Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Saltillo Coahuila. c.p. 25253, México.e-mail: lydiab@ciqa.mx

RESUMEN

En esta investigación se reporta un nuevo tipo de par redox para iniciar la polimerización catiónica del oxido de ciclohexeno. Se llevaron a cabo polimerizaciones catiónicas de tipo redox del oxido de ciclohexeno, en las cuales se adicionó un ditioácido aromático a la sal de diaril yodonio utilizada normalmente como fotoiniciador de la polimerización catiónica fotoiniciada por apertura de anillo. Al agregar por separado el ditioácido y la sal de diaril yodonio, inmediatamente se inicia la polimerización del oxido de ciclohexeno, desprendiéndose una gran cantidad de calor, dado que la polimerización implica un proceso exotérmico. El calor desprendido en la polimerización fue monitoreado por medio de la técnica de pirometría óptica y al graficar la temperatura alcanzada en estas polimerizaciones contra tiempo, se obtuvieron los perfiles térmicos de las polimerizaciones. Se sintetizaron cuatro diferentes tipos de ditioácidos en los cuales se varió el sustituyente en el anillo aromático. Los polímeros resultantes se analizaron por GPC, RMN, FT-IR y UV-VIS. Por la técnica de UV se encontró que los poliéteres obtenidos están funcionalizados con grupos ditioéster. El poliéter funcionalizado obtenido puede actuar como un macroagente de transferencia tipo RAFT.

Introducción

El desarrollo de polímeros funcionalizados es una de las herramientas mas importantes para obtener copolímeros en bloque. La introducción de un grupo funcional reactivo durante la polimerización de un monómero dado, resulta en la formación de un polímero funcionalizado que pueda ser copolimerizado a través del grupo funcional, con un nuevo monómero ya sea con la misma técnica de polimerización o con un método diferente. En este estudio se planteó la combinación secuencial de dos diferentes métodos de polimerización, el primero es la polimerización catiónica redox de monómeros epoxicos tales como el oxido de ciclohexeno, seguido de la polimerización radicalica de monómeros de vinilo. El objetivo final de este estudio era establecer un nuevo método para obtener copolímeros amfifílicos.

Crivello¹ reportó por primera vez la polimerización catiónica de monómeros epóxicos inducida por una reacción redox entre el ácido ascórbico y sus derivados, con sales de diaril yodonio en presencia de cantidades catalíticas de sales de cobre (I). Se encontró también que el ácido ascórbico aunque era un agente reductor muy efectivo de las sales de onio, era muy poco soluble en el sistema a polimerizar, limitando su uso como un componente de un agente redox. Otros compuestos con propiedades de reducción fueron estudiados. La benzoína que también puede actuar como agente reductor, mostró una mayor solubilidad que los derivados del ácido ascórbico, resultando en una mayor reactividad en el sistema redox². Se propuso un mecanismo que incluye la reducción de la sal de diaril yodonio por derivados del ácido ascórbico, generando un ácido fuerte de Bronsted, el cual inicia la polimerización del monómero. (ver esquema 1).

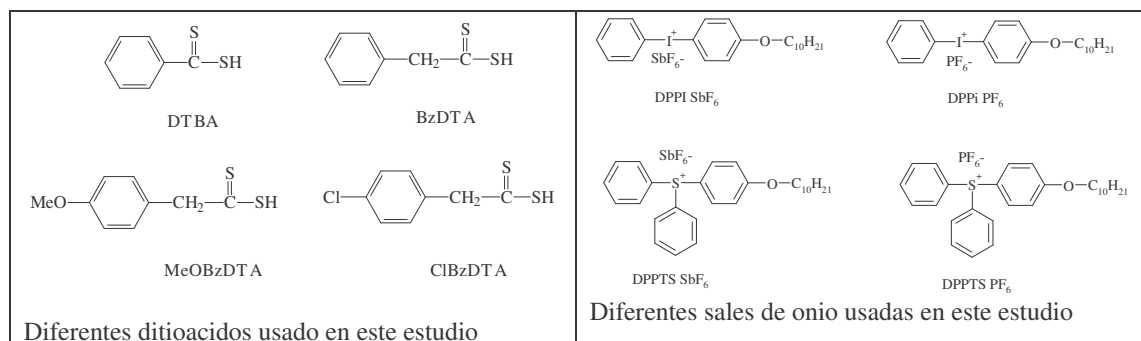
Yagci³, realizó polimerizaciones catiónicas utilizando el 6-hexadecanoato de ascorbilo y N-etoxi-2- metil piridinio como agentes redox. Estudios con compuestos modelo demostraron que la sal de piridinio era reducida por la acción del hexadecanoato. Esto se confirmó debido a que la 2-metil piridina fue detectada en el análisis de productos de la fotólisis del fotoiniciador, por CG-MS.

En este trabajo se reportan las polimerizaciones del oxido de ciclohexeno (CHO) con un nuevo par redox como las especies iniciantes. Cuatro diferentes ditioácidos promovieron una polimerización muy exotérmica del CHO cuando se mezclaron con la sal de diaril yodonio. Se obtuvo de esta manera un polioxido de ciclohexeno (PCHO) funcionalizado con grupos ditioéster. Las polimerizaciones fueron monitoreadas por pirometría óptica y los polímeros obtenidos fueron analizados por GPC, UV-VIS y RMN.

Experimental

Materiales y reactivos

El bromuro de bencilo, bromobenceno, 4-metoxibencil cloruro, 4-clorobencil cloruro, polvo de magnesio grado Grignard, disulfuro de carbono y oxido de ciclohexeno (CHO), fueron grado reactivo y adquiridos en Aldrich. El THF y éter etílico fueron secados con sodio utilizando como indicador el complejo benzofenona-Na. Las sales de onio utilizadas como fotoiniciadores catiónicos, fueron el (4-n-deciloxifenil)fenilyodonio hexafluoroantimonato (DPPI SbF₆) y el (4-n-deciloxifenil)difenil sulfonio hexafluoroantimonato (DPDPS), los cuales fueron preparados como lo describe Crivello^{4,5}.



Equipo utilizado

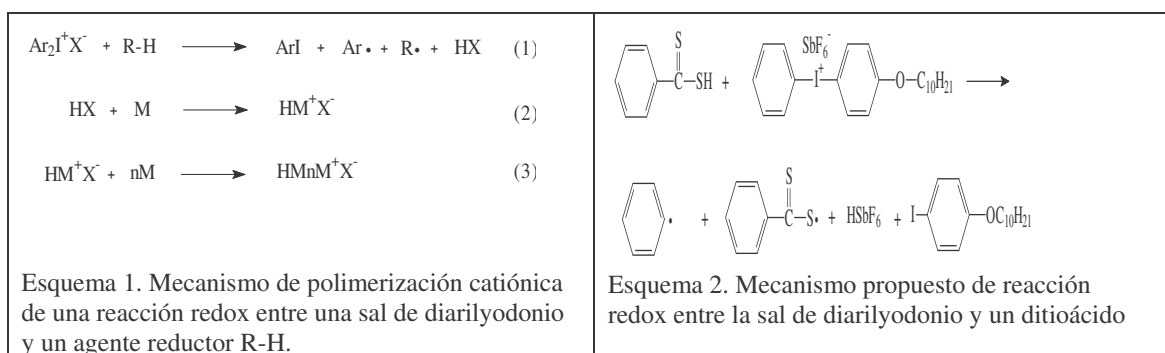
Espectrómetro de resonancia magnética nuclear de 200MHz Varian Gemini 2000. Espectrofotómetro de FT-IR Nicolet Magna 550 y UV-Vis HP 8452 con arreglo de diodos. Cromatógrafo de líquidos de alta resolución HPLC, modelo HP serie 1100. Termómetro Industrial de rayos infrarrojos modelo Omega OS552-V1-6 de la compañía Omega Inc. con conexión análoga a computadora. Este instrumento tiene una sensibilidad de 1 °C con un intervalo de operación de -18 a 538 °C.

Resultados y Discusión

En este estudio nuestro principal objetivo era combinar dos métodos distintos de polimerización para obtener polímeros en bloque. En primera instancia se pretendía fotopolimerizar cationicamente, monómeros como el CHO, utilizando una sal de diaril yodonio como fotoiniciador en presencia de un ditioácido, para obtener un poliéter funcionalizado con grupos ditioéster, que podría reaccionar en una segunda etapa como un agente de transferencia de cadena, en polimerizaciones de tipo RAFT de monómeros acrílicos ó estireno.

Al realizar la fotopolimerización del CHO en presencia de diferentes ditioácidos aromáticos, se encontró que ocurría una reacción de polimerización espontánea, una vez que se agregaba el ácido ditiobenzoico (DTBA) al CHO con DPPI SbF₆, como fotoiniciador a una concentración 1 % M, antes de irradiar con la lámpara de luz UV. En vista de éstos resultados,

se decidió estudiar esta polimerización aparentemente de tipo redox. Al inicio se intentó determinar si el ditioácido por sí mismo promovía la polimerización catiónica del CHO. El DTBA se agregó en varias concentraciones en diferentes experimentos al CHO, variando la temperatura. Se observó que cuando la concentración del DTBA se aumentaba en la solución del monómero, en el espectro de IR, se observaba un aumento del pico en la región de 3500 cm^{-1} , lo que significa que el ditioácido puede abrir el anillo oxiránico del monómero, hasta un cierto grado. Sin embargo, no se observó el pico correspondiente al PCHO a 1100 cm^{-1} . Los experimentos se realizaron a 50°C y se mantuvieron así por 2 días y después de este tiempo se aumentó la temperatura a 70°C por 6 horas, y aun así no hubo evidencia de polimerización. Posteriormente se llevó a cabo un estudio para determinar las interacciones entre el ditioácido y la sal de diaril yodonio. Después de mezclar el DPPI SbF_6 con DTBA en diclorometano seco, en una relación estequiométrica, los productos formados en esta reacción, fueron separados por cromatografía en columna y analizados por IR, RMN y CG-MS. Uno de los productos aislados fue el 4-yodofenil decil éter. Este producto puede resultar de la reducción de la sal de diaril yodonio y esto es indicativo de una reacción redox entre el ditioácido y la sal de yonio. Estos resultados concuerdan con el mecanismo propuesto por Crivello¹, donde se lleva a cabo una reacción redox entre el diaril yodonio y un agente reductor (ver esquema 1). En nuestro estudio, el DTBA promueve la reducción del DPPI liberando el superácido HSbF_6 y la formación del 4-yodofenil decil éter antes mencionado (ver esquema 2).



En la Figura 1, se muestra la comparación de los perfiles térmicos de las polimerizaciones de CHO usando diferentes ditioácidos al 1 % molar en conjunto con la sal de diarilyodonio DDPI SbF_6 como especies iniciadoras. Se observa que el grado de polimerización alcanzado fue mayor para el caso de la polimerización con los derivados del ácido 2-fenil ditioacético, BzDTBA y ClBzDTA, que para el caso del DTBA. En ambos casos la temperatura alcanzada fue de 160° , mientras que para el DTBA la temperatura máxima fue de 140°C . Estas temperaturas se obtuvieron cuando dos gotas de la solución del ditioácido en CHO a 1% molar fueron mezcladas en el soporte de la muestra con otras dos gotas de la solución de la sal de diaril yodonio también a 1% molar en el mismo monómero. En el caso del MeOBzDTA, el pico medido por pirometría óptica, alcanzó solamente 65°C . Es evidente que en estos resultados no hay un patrón definido del efecto de los sustituyentes en el anillo aromático de los ditioácidos. Sin embargo, la disminución en la velocidad de la polimerización catiónica para el caso del MeOBzDTA puede deberse a la presencia del grupo metoxido del anillo aromático, el cual presenta baja basicidad, y entonces este grupo puede competir en cierto grado con el anillo oxiránico del CHO, por el superácido liberado de la sal de diarilyodonio, que inicia la polimerización, inhibiendo esta en cierta magnitud.

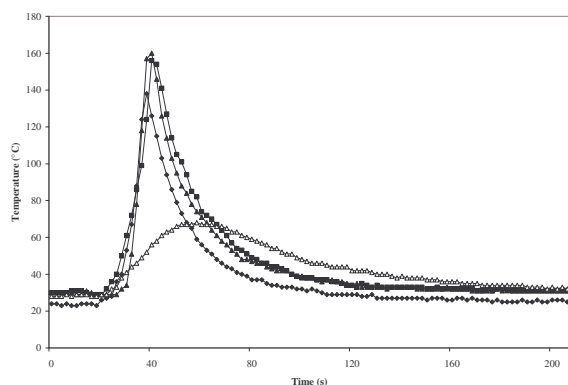


Figure 1 Perfiles térmicos de las polymerizaciones redox de oxido de ciclohexeno con DPPI SbF_6 al 1 % mol en presencia de diferentes dithioacidos: (◆) DTBA, (▲) BzDTA, (■) ClBzDTA, (△) MeOBzDTA

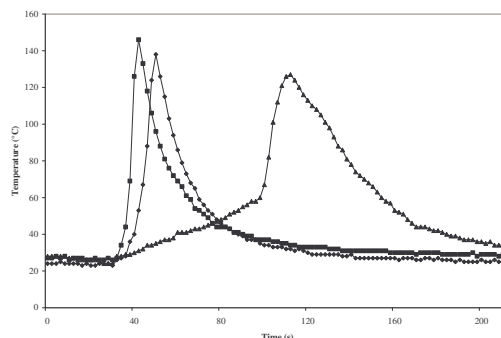


Figura 2. Perfiles térmicos de las polymerizaciones de oxido de ciclohexeno usando DTBA al 1 mol % variando la concentración de DPPI SbF_6 : (▲) 0.5 mol %; (◆) 1 mol %; (■) 2 mol %

En la Figura 2, se muestran los resultados cuando se varió la concentración del DPPI, mientras se mantuvo la concentración del DTBA a 1 % molar. Se observó que cuando la concentración del DPPI fue de 0.5% molar, la polimerización del CHO se llevo cabo lentamente y al cabo de los 100 segundos, la temperatura incrementó rápidamente alcanzando de inmediato los 125°C. Estos resultados se consideraron como una prueba de que es necesario usar una relación 1:1 de ambos reactantes. Esto se confirmó cuando concentraciones iguales de ambos reactantes se usaron en el CHO obteniendo un pico muy agudo a los 20s, después de realizar la mezcla. Cuando se duplicó la concentración del DPPI, la temperatura máxima se incrementó hasta 150°C, lo cual fue 10°C mas alta que en el caso de la relación 1:1. Esto se debe a la mas alta concentración de especies iniciantes debida a la descomposición térmica de el exceso de la sal de diaril yodonio.

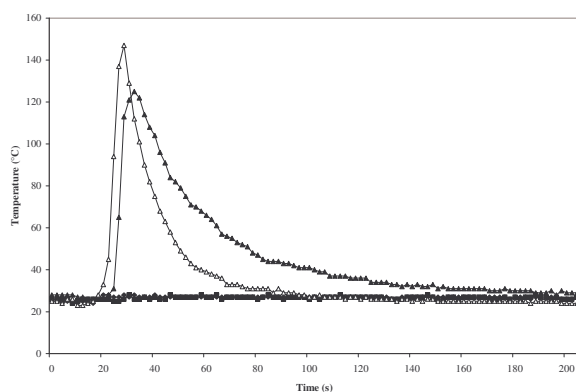


Figure 3. Perfiles térmicos de la polymerización del oxido de ciclohexeno usindoo 1% mol de DTBA y 1 % mol de diferentes sales de onio: (△) DPPI SbF_6 , (▲) DPPI PF_6 ; (■) DPPTS SbF_6 ; (◆) DPPTS PF_6

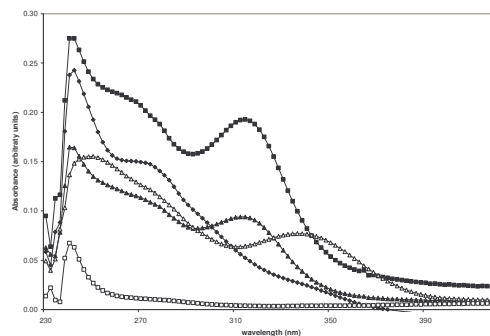


Figure 4. Espectros UV de las muestras de polioxido de ciclohexeno en CHCl_3 al 1×10^{-4} M, funcionalizados con los diferentes dithioacidos al 1 mol %: PCHO puro (□); DTBA (◆); BzDTA (■); MeOBzDTA (△); ClBzDTA (▲).

Además se realizó otro estudio para determinar si otros tipos de sales de onio como las de triarilsulfonio podrían reaccionar mediante el mecanismo redox propuesto. Así intentamos ver el efecto de usar las sales de triaril sulfonio en el par redox. En la Figura 3, se observa que cuando se usaron cuatro diferentes sales de onio (ver esquema para estructuras químicas), como agentes oxidantes, sólo las sales de diarilyodonio promovieron la polimerización redox, mientras que cuando se usaron las sales de triaril sulfonio, la velocidad de polimerización fue demasiado lenta. Esto se debe a que el potencial de oxidación de las sales de triaril sulfonio es mas alto ($E_{1/2} = -1.01$ a -1.46 V) que las sales de diaril yodonio ($E_{1/2} = -0.2$ V) ⁶. Es bien conocida la habilidad de las sales de diariliodonio de actuar como agentes oxidantes ⁷⁻⁹. Estos resultados reflejan la mayor habilidad de las sales de diaril yodonio para participar en una reacción redox y esto puede ser considerado también como una evidencia del mecanismo propuesto. Las diferencias en reactividad de ambas sales diaril yodonio pueden diferir solo en la naturaleza del anión. Como el anión hexafluoroantimonato es un anión más grande que el hexafluorofosfato, es más difícil que interactue con el catión, y por consecuencia, las especies propagantes catiónicas están mas libres para reaccionar con el monómero.

Los espectros UV de los polímeros obtenidos mostraron que en todos los casos existe una funcionalización del PCHO con el grupo ditioéster. En la figura 4 se observa que el PCHO puro no exhibe absorción en el intervalo de 260 a 390 nm, mientras que los polímeros derivados de la polimerización redox del CHO sí muestran absorción.

Una vez que los poliéteres fueron preparados y caracterizados, la siguiente etapa es usarlos como agentes de transferencia de cadena tipo RAFT para la polimerización radicalica de monómeros vinílicos.

Conclusiones

Se reporta una nueva metodología para preparar poliéteres funcionalizados. Esta metodología se basa en la polimerización tipo redox de CHO, iniciada por el par redox ditioácido/ sal de diarilyodonio. Una polimerización muy exotérmica se lleva a cabo cuando el ditioácido se disuelve en el CHO (1 % molar) al ser mezclado con una solución de una sal de diaril yodonio en CHO también 1% molar. Los derivados del ácido fenilditioacético en conjunto con el DPPI SbF_6 promovieron una polimerización muy vigorosa. Los estudios realizados por pirometria óptica mostraron que la reacción redox no se lleva a cabo con sales de triaril sulfonio debido a su mayor potencial de oxidación comparado con sales de diarilyodonio. El PCHO funcionalizado tiene utilidad como un agente de transferencia de cadena para polimerizaciones RAFT de monómeros vinílicos.

Referencias

1. J. V. Crivello; J.H.W. Lam; J. Polym Sci; Polym Chem Ed, 1981, 19, 539-548.
2. J.V. Crivello; J.L.Lee; J. Polym Sci; Polym Chem Ed. 1983, 21, 1097-1110.
3. A.Onen; Y. Yagci; Polymer, 1997, 38 (6), 1423-1425.
4. J. V. Crivello J.L.Lee; J. Polym Sci: Polym Chem Ed; 1989, 27, 3951-68.
5. J. V. Crivello; J.H.W. Lam; J. Polym Sci: Polym Chem Ed; 1977, 17, 1979
6. A.Kunze; U.Muller; K.Tittes; J Photochem & Photobiol A 1997, 110, 115.
7. By, Y.; Neckers, D.C.; Macromolecules, 1994, 27 (14), 3683-3693.
8. Crivello, J.V.; Liu, SS.; Chem Mat, 1998, 10, 3724-3731.
9. Acosta O, Ricardo; L.E.Elizalde.; J.V.Crivello; J. Macromol Sci , 2004, A41 (7), 757.